

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年11月15日 (15.11.2001)

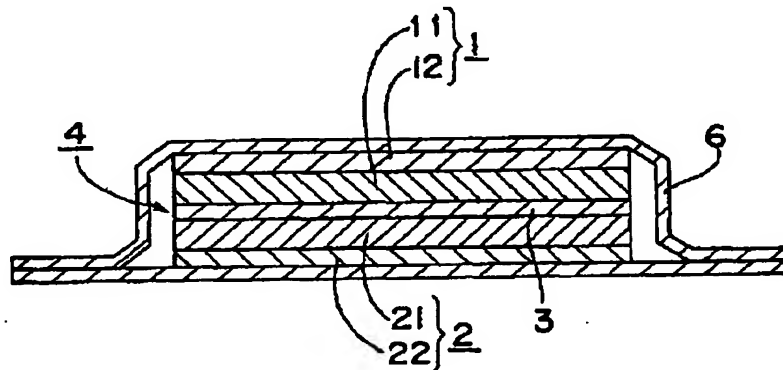
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/86748 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 4/58 荒井博男 (ARAI, Hiroo) [JP/JP]; 〒530-8270 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 関西電力株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03883
- (22) 国際出願日: 2001年5月10日 (10.05.2001) (74) 代理人: 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (30) 優先権データ:
特願2000-140097 2000年5月12日 (12.05.2000) JP
特願2000-304776 2000年10月4日 (04.10.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ユアサコーポレーション (YUASA CORPORATION) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 Osaka (JP). 関西電力株式会社 (THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒530-8270 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川裕江 (NAKAGAWA, Hiroe) [JP/JP]. 井土秀一 (IZUCHI, Syuichi) [JP/JP]. 井口隆明 (IGUCHI, Takaaki) [JP/JP]. 佐野茂 (SANO, Shigeru) [JP/JP]. 竹内健一 (TAKEUCHI, Kenichi) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株式会社ユアサコーポレーション内 Osaka (JP). 山本恵一 (YAMAMOTO, Keiichi) [JP/JP].
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質リチウム二次電池



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary cell comprising an anode (1), a cathode (2), and a nonaqueous electrolyte containing a lithium salt is characterized in that the aqueous electrolyte contains a cold fused salt as a main component, the cathode active material of the cathode (2) is a material such that the working potential of the cathode (2) is nobler by 1 V than the potential of the metallic lithium. The nonaqueous electrolyte lithium secondary cell has excellent safety and cell performance.

[続葉有]



(57) 要約:

正極（１）と、負極（２）と、リチウム塩を含有する非水電解質と、を備えた非水電解質リチウム二次電池において、非水電解質が、常温熔融塩を主成分として含有しており、負極（２）の負極活物質として、負極（２）の作動電位を金属リチウムの電位に対して１Ｖよりも貴とする物質を用いたことを特徴としている。この非水電解質リチウム二次電池は、安全性及び電池性能が共に優れている。

明 細 書

非水電解質リチウム二次電池

技術分野

- 5 本発明は、常温溶融塩を含有した非水電解質を用いた非水電解質リチウム二次電池に関するものである。

背景技術

- 10 近年、電子機器用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などにおいては、高性能化及び小型化が進んでおり、高エネルギー密度化が要望されており、それ故、種々の非水電解質を用いたリチウム二次電池が注目されている。

- 15 一般に、リチウム二次電池においては、正極に、リチウムイオンを吸蔵放出するリチウム金属酸化物が用いられ、負極に、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料や、リチウム金属、リチウム合金などが用いられ、電解質として、常温で液体の有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる電解液が用いられている。そして、
20 電解質に用いられる有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられる。

- 25 しかしながら、上記有機溶媒は、一般に、揮発しやすく、引火性も高く、それ故に可燃性物質に分類されるものであるもので、上記リチウム二次電池、特に電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などに用いる比較的大型のリチウム二次電池においては、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性や高温環境下における安全性に、問題があった。

- 30 そこで、安全性に優れたリチウム二次電池として、リチウムポリマー二次電池が開発され、電子機器用電源として一部実用化されている。リチウムポリマー二次電池においては、正極に、リチウム金属酸化物が用いられ、負極に、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料や、リチウム金属、リチウム合金などが用いられ、電解質として、リチウム塩を含有するポリマー電解質が用いられている。なお、

ここで言うポリマー電解質とは、少なくともリチウム塩とポリマー骨格とを含むものであり、一般には更に有機溶媒を含んだゲル状のものが広く開発されている。上記ポリマー骨格としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。

しかし、上記リチウムポリマー二次電池においては、サイクル特性や充放電効率特性が劣るという問題があった。その理由は、電解質が固体状であるために、電解質のリチウムイオン伝導度が液体状の電解質の場合に比して低く、それ故、一般に、電解質のリチウムイオン伝導度として $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーを確保することが困難であるからである。また、有機溶媒を含んだゲル状のポリマー電解質においては、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性や高温環境下における安全性に、なお問題があった。

そこで、有機溶媒のような可燃性物質を主成分として含まない、安全性に優れた、非水電解質リチウム二次電池が提案されている。例えば、特開平4-349365号、特開平10-92467号、特開平11-86905号、特開平11-260400号などにおいて提案されている非水電解質リチウム二次電池においては、正極に、リチウム金属酸化物が用いられ、負極に、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料や、リチウム金属、リチウム合金などが用いられ、電解質として、四級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩とリチウム塩とを含有したものが用いられている。上記非水電解質リチウム二次電池においては、四級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩が、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく、且つ、難燃性又は不燃性を有するので、安全性が優れている。

発明の開示

しかし、上記非水電解質リチウム二次電池においては、サイクル特性や充放電効率特性が劣るという問題があった。その理由は、次のように考えられる。即ち、四級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩は、一般に、還元電位が比較的貴である。一方、非水電解質リチウム二次電池の負極活物質の作動電位は、一般に、金属リチウム電位（水溶液の場合 -3.045 V vs. NHE ）と同等であり、非常に卑である。それ故、非水電解質中の四級アンモニウム有機物カ

チオンや負極活物質そのものが還元分解されてしまい、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

更に、特開平 4-349385 号で提案されている非水電解質リチウム二次電池においては、次のような問題があった。即ち、電解質がハロゲン化アルミニウムを含有しているので、ハロゲン化アルミニウムイオン（例えば $AlCl_4^-$ ）の腐食性によって電池性能が劣化してしまう。また、ハロゲン化アルミニウムが一般に激しい反応性を有しているので、電解質の取り扱いが困難である。

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、高い安全性及び優れた電池性能を有する非水電解質リチウム二次電池を提供することを目的とする。

請求項 1 記載の発明は、リチウム塩を含有した非水電解質と、正極と、負極と、セパレータと、を備えた非水電解質リチウム二次電池において、非水電解質として、常温熔融塩を主構成成分として含有し、且つ、液状であるものを備えており、負極が、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して 1 V よりも貴となる負極活物質を、含有しており、上記液状の非水電解質が、正極、負極、及びセパレータに含有されていることを特徴としている。

請求項 1 記載の発明においては、非水電解質が、常温熔融塩を主構成成分として含有しているので、常温熔融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性が、確実に発揮される。従って、請求項 1 記載の発明によれば、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や、高温環境下において、高い安全性を発揮できる。しかも、常温熔融塩を含有した非水電解質が高いリチウムイオン伝導性を有しているので、優れた電池性能を発揮できる。

しかも、請求項 1 記載の発明においては、負極が、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して 1 V よりも貴となる負極活物質を含有しているので、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が、金属リチウムや炭素材料中のリチウムに比較して低くなる。そのため、電解質などを還元分解する作用が非常に小さくなる。従って、請求項 1 記載の発明によれば、優れたサイクル特性や充放電効率特性を発揮できる。

次に、請求項 1 記載の発明の各構成要素について説明する。

(i) 常温溶融塩とは、常温において少なくとも一部が液状を呈する塩をいう。常温とは、電池が通常作動すると想定される温度範囲をいう。電池が通常作動すると想定される温度範囲とは、上限が100℃程度、場合によっては60℃程度であり、下限が-50℃程度、場合によっては-20℃程度である。例えば、

5 「溶融塩・熱技術の基礎」(溶融塩・熱技術研究会編・著)に記載されているような、各種電析などに用いられる Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 などの無機系溶融塩は、融点が300℃以上のものが大半であるので、電池が通常作動すると想定される温度範囲内で液状を呈するものではなく、本発明における常温溶融塩には含まれない。

10 (ii) リチウム塩としては、リチウム二次電池に一般に使用される、広電位領域において安定である、リチウム塩が用いられる。例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、
15 単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

(iii) リチウム塩の含有量は、0.1~3mol/lの範囲、特に0.5~2mol/lの範囲であることが望ましい。何故なら、リチウム塩の含有量が0.1mol/l未満であると、非水電解質の抵抗が大きすぎ、電池の充放電効率が低下し、逆に、リチウム塩の含有量が3mol/lを越えると、非水電解質の融点が上昇し、常温で液状を保つのが困難となるからである。
20

(iv) 負極活物質としては、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して1Vよりも貴となる物質が用いられ、例えば、 WO_2 、 MoO_2 、 TiS_2 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ などを用いることができる。特に、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{O}_4$

(Lは1種以上の2~16族の元素であってTi及びO以外の元素、 $4/3 \leq x \leq 7/3$ 、 $0 \leq y \leq 5/3$)で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体が好ましい。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。
25

(v) 正極活物質としては、特に限定されないが、リチウム二次電池に一般に使用されるリチウムイオンを吸蔵放出する各種リチウム金属酸化物、又は金属酸化物が用いられる。例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiN

$\text{Li}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 MnO_2 、 V_2O_5 などが用いられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

(vi) 本発明における非水電解質は、リチウム塩及び常温溶融塩の他に、常温で液状である有機溶媒を含有してもよい。該有機溶媒としては、一般に、リチウム二次電池用電解液に使用される有機溶媒を使用でき、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。但し、これらの有機溶媒を多量に含有させるのは好ましくない。何故なら、上記有機溶媒の添加量が多すぎると、上記有機溶媒の前述したような引火性のために、非水電解質が引火性を帯び、十分な安全性が得られなくなる可能性があるからである。なお、リチウム二次電池用電解液に一般に添加される難燃性溶媒である、リン酸エステルを、用いることもできる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーフルオロエチル）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

請求項2記載の発明は、リチウム塩を含有した非水電解質と、正極と、負極と、セパレータと、を備えた非水電解質リチウム二次電池において、非水電解質として、常温溶融塩を主構成成分として含有し、且つ、液状であるものを備えるとともに、常温溶融塩を主構成成分として含有し、且つ、高分子が複合化されたことによる固体状であるものを備えており、負極が、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して1Vよりも貴となる負極活物質を、含有しており、上記液状の非水電解質が、正極及び負極に含有されており、上記固体状の非水電解質が、セパレータに含有されていることを特徴としている。

請求項2記載の発明によれば、請求項1記載の発明と同様の効果を発揮できる

とともに、更に、次の（１）及び（２）の効果を発揮できる。

（１）高分子を複合化させることによってゲル状に固体化された非水電解質が、セパレータに含有されているので、セパレータにおける非水電解質の流動性が抑制され、漏液の恐れが低減される。従って、請求項２記載の発明によれば、電池の安全性をより優れたものにできる。

（２）正極及び負極が、液状の非水電解質を含有し、固体状の非水電解質を含有していないので、正極又は負極が固体状の非水電解質を含有した場合に比して、正極内及び負極内における電極活物質表面でのイオンの酸化還元反応速度が早く、しかも、多孔体である電極活物質の奥深くまでイオン伝導相が発達する。従って、請求項２記載の発明によれば、電池性能を、充分なレベルに保持でき且つ長寿命で安定したものにできる。

請求項２記載の発明において、常温溶融塩、リチウム塩、リチウム塩の含有量、負極活物質、正極活物質、及び非水電解質に関しては、請求項１に関して述べた内容と同じである。

請求項２記載の発明において、複合化させる高分子としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデンなどや、各種の、アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、アクリルアミド系モノマー、アリル系モノマー、スチレン系モノマーの、重合体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は２種以上混合して用いてもよい。なお、複合化させる手段としては、当該高分子の構成単位であるモノマーを混ぜた非水電解質をセパレータに含ませた後に、当該モノマーを重合させる方法が、一般的である。

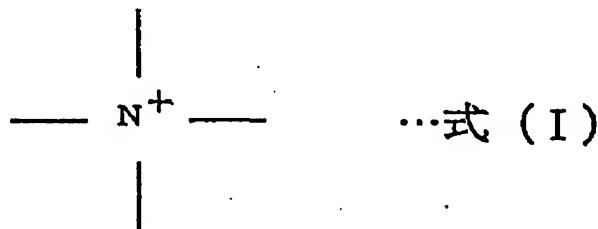
請求項３記載の発明は、請求項１又は２に記載の発明において、正極が、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して４．５Ｖよりも貴となる正極活物質を、含有しているものである。

請求項３記載の発明においては、正極が、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して４．５Ｖよりも貴となる正極活物質を含有しているので、請求項１又は２に記載の負極活物質を用いた場合でも、３Ｖ以上の作動電圧を有することと

なる。従って、請求項3記載の発明によれば、優れたエネルギー密度を得ることができる。

請求項3記載の発明において、正極活物質としては、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して4.5Vよりも貴となる物質が用いられ、例えば、 LiCoVO_4 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 LiNiVO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$ などを用いることができる。特に、 $\text{Li}_m[\text{Ni}_{2-n}\text{Mn}_n\text{O}_4]$ (Mは1種以上の遷移金属であってNi以外の元素、 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0.75 \leq n \leq 1.80$) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体が好ましい。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

請求項4記載の発明は、請求項1又は2に記載の発明において、常温溶融塩が、式(I)で示される骨格を有する四級アンモニウム有機物カチオンを有するものである。



請求項4記載の発明においては、常温溶融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性が、効果的に発揮される。従って、請求項4記載の発明によれば、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や、高温環境下において、より高い安全性を発揮できる。

請求項4記載の発明において、式(I)で示される骨格を有する四級アンモニウム有機物カチオンとしては、ジアルキルイミダゾリウムイオン、トリアルキルイミダゾリウムイオンなどのイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、アルキルピリジニウムイオン、アルキルピラゾリウムイオン、アルキルピロリウムイオン、アルキルピロリニウムイオン、アルキルピロリジニウムイオン、アルキルペリジニウムイオンなどが挙げられる。

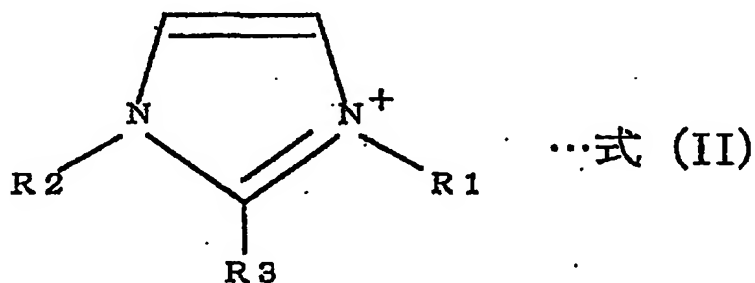
なお、テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、トリメチルエチルアンモ

ニウムイオン、トリメチルプロピルアンモニウムイオン、トリメチルヘキシルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、アルキルピリジニウムイオンとしては、N-メチルピリジニウムイオン、N-エチルピリジニウムイオン、N-プロピルピリジニウムイオン、N-ブチルピリジニウムイオン、1-エチル-2-メチルピリジニウムイオン、1-ブチル-4-メチルピリジニウムイオン、1-ブチル-2, 4-ジメチルピリジニウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、これらのカチオンを有する常温溶融塩は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

請求項5記載の発明は、請求項4記載の発明において、常温溶融塩が、式(II)で示される骨格を有するイミダゾリウムカチオンを有するものである。



(R₁, R₂ : C_nH_{2n+1}, n = 1 ~ 6

R₃ : H又はC_nH_{2n+1}, n = 1 ~ 6)

請求項5記載の発明においては、常温溶融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性が、効果的に発揮され、しかも、非水電解質中のリチウムイオンの移動度が十分に得られる。従って、請求項5記載の発明によれば、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や、高温環境下において、より高い安全性を発揮でき、更に、非水電解質中のリチウムイオンの移動度を十分に得ることによって高い電池性能を発揮できる。

請求項5記載の発明のイミダゾリウムカチオンにおいて、ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1, 3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-

3-メチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられ、トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、これらのカチオンを有する常温熔融塩は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

請求項6記載の発明は、請求項1又は2に記載の発明において、負極活物質の主成分が、 $Li_xTi_{5/3-y}LyO_4$ (Lは1種以上の2~16族の元素であってTi及びO以外の元素、 $4/3 \leq x \leq 7/3$ 、 $0 \leq y \leq 5/3$) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体であるものである。

請求項6記載の発明においては、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約1.5V貴となり、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が、金属リチウムや炭素材料中のリチウムに比較して低くなり、電解質などを還元分解する作用が非常に小さくなると考えられる。従って、請求項6記載の発明によれば、より優れたサイクル特性や充放電効率特性を発揮できる。

請求項6記載の発明の $Li_xTi_{5/3-y}LyO_4$ (Lは1種以上の2~16族の元素であってTi及びO以外の元素、 $4/3 \leq x \leq 7/3$ 、 $0 \leq y \leq 5/3$) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体において、置換元素Lとしては、具体的には、Be、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Au、Hg、Pbなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。この負極活物質は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

請求項7記載の発明は、請求項1又は2に記載の発明において、正極活物質の主成分が、 $Li_m[Ni_{2-n}M_nO_4]$ (Mは1種以上の遷移金属であってNi

以外の元素、 $0 \leq m \leq 1.1$ 、 $0.75 \leq n \leq 1.80$) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体であるものである。

請求項7記載の発明においては、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約4.7～4.8V貴となるので、負極活物質として負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約1.5V貴となるようなものを用いた場合でも、正極が約3.2～3.3Vの作動電圧を有することとなる。従って、請求項7記載の発明によれば、より優れたエネルギー密度を得ることができる。

請求項7記載の発明の $\text{Li}_m[\text{Ni}_{2-n}\text{M}_n\text{O}_4]$ (Mは1種以上の遷移金属であってNi以外の元素、 $0 \leq m \leq 1.1$ 、 $0.75 \leq n \leq 1.80$) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体において、置換元素Mとしては、Mn、Co、Zn、Fe、Vなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。この正極活物質は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

なお、上記正極活物質である $\text{Li}_m[\text{Ni}_{2-n}\text{M}_n\text{O}_4]$ は、 $0 \leq m \leq 1.1$ 、 $0.75 \leq n \leq 1.80$ であってスピネル型構造を有しているので、安定した結晶構造を有している。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の非水電解質リチウム二次電池の断面図である。

第2図は発明電池P1及び比較電池C2のサイクル初期の充電カーブを示す図である。

第3図は発明電池P1及び比較電池C2のサイクル初期の放電カーブを示す図である。

第4図は発明電池P1、P2、P3及び比較電池C1、C2の充放電サイクル特性を示す図である。

第5図は発明電池P4及び比較電池C4のサイクル初期の充電カーブを示す図である。

第6図は発明電池P4及び比較電池C4のサイクル初期の放電カーブを示す図である。

第7図は発明電池P4、P5、P6及び比較電池C3、C4の充放電サイクル特性を示す図である。

第8図は発明電池P7、P10及び比較電池C6のサイクル初期の充電カーブを示す図である。

第9図は発明電池P7、P10及び比較電池C6のサイクル初期の放電カーブを示す図である。

5 第10図は発明電池P7、P8、P9、P10及び比較電池C5、C6の充放電サイクル特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

10 (実施例1)

第1図は本発明の非水電解質リチウム二次電池の断面図である。

この非水電解質リチウム二次電池は、正極1、負極2、及びセパレータ3からなる極群4と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム6とで構成されている。正極1は正極合剤11が正極集電体12の一面に塗布されて構成されており、負極2は負極合剤21が負極集電体22の一面に塗布されて構成されている。セパレータ3はポリエチレン製微多孔膜からなっている。非水電解質は、液状のものであり、正極合剤11、負極合剤21、及びセパレータ3に、含有されている。金属樹脂複合フィルム6は、極群4を覆い、その四方が熱溶着されて極群4を封止している。

20 次に、上記構成の非水電解質リチウム二次電池の製造方法を説明する。

正極1は次のようにして得た。

即ち、まず、正極活物質である LiCoO_2 と、導電剤であるアセチレンブラックとを混合した。次に、この混合物に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチルー2-ピロリドン溶液を混合した。そして、この混合物を、アルミ箔からなる正極集電体12上に塗布した後、乾燥し、混合物の厚みが0.1mmとなるようプレスした。こうして、正極集電体12に正極合剤11が塗布されてなる正極1を得た。

負極2は次のようにして得た。

即ち、まず、 TiO_2 と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを混合し、900℃の酸化雰囲気

気下で10時間熱処理し、負極活物質である $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を得た。なお、得られた $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ は、結晶がスピネル構造を有していた。

次に、負極活物質である $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ と、導電剤であるケッチェンブラックとを混合し、更にこれに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチルー2-ピロリドン溶液を混合した。そして、この混合物を、アルミ箔からなる負極集電体22の一面に塗布した後、乾燥し、混合物の厚みが0.1mmとなるようプレスした。こうして、負極集電体22に負極合剤21が塗布されてなる負極2を得た。

極群4は、正極合剤11と負極合剤21とを対向させ、その間に、セパレータ3を配し、負極2、セパレータ3、及び正極1を積層することによって、構成した。

液状の非水電解質は、次のようにして得た。即ち、1-エチルー3-メチルイミダゾリウムイオン (EMI^+) とテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) とからなる常温熔融塩 ($\text{EMI} \cdot \text{BF}_4$) 1リットルに、1モルの LiBF_4 を溶解させた。

そして、極群4を液状の非水電解質に浸漬させることにより、正極合剤11、負極合剤21、及びセパレータ3に、液状の非水電解質を含浸させた。

こうして得た電池を発明電池P1と称する。発明電池P1の設計容量は、10mAhである。

(実施例2)

非水電解質として、N-ブチルピリジニウムイオン (BPy^+) と BF_4^- とからなる常温熔融塩 ($\text{BPy} \cdot \text{BF}_4$) 1リットルに、1モルの LiBF_4 を溶解したものを用い、その他は発明電池P1と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を発明電池P2と称する。

(実施例3)

負極活物質として $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{B}_{1/3}\text{O}_4$ を用い、その他は発明電池P1と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を発明電池P3と称する。

(比較例1)

非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 1 : 1 で混合してなる混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiBF_4 を溶解したものを
5 のを用い、その他は発明電池 P 1 と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池 C 1 と称する。

5 (比較例 2)

負極活物質としてグラファイトを用い、その他は発明電池 P 1 と同じとして、
非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池 C 2 と称する。

(性能試験)

(1) 充放電サイクル試験

10 発明電池 P 1、P 2、P 3 及び比較電池 C 1、C 2 について、充放電サイクル試験を行った。

[試験条件]

15 試験温度は 20℃ とした。充電は、電流 1 mA、発明電池 P 1、P 2、P 3 及び比較電池 C 1 の終止電圧 2.6 V、比較電池 C 2 の終止電圧 4.1 V で、定電流充電とした。放電は、電流 1 mA、発明電池 P 1、P 2、P 3 及び比較電池 C 1 の終止電圧 1.2 V、比較電池 C 2 の終止電圧 2.7 V で、定電流放電とした。

[結果]

20 第 2 図は発明電池 P 1 及び比較電池 C 2 のサイクル初期の充電カーブを示し、第 3 図は発明電池 P 1 及び比較電池 C 2 のサイクル初期の放電カーブを示し、第 4 図は発明電池 P 1、P 2、P 3 及び比較電池 C 1、C 2 の充放電サイクル特性を示す。なお、電池設計容量との比率を放電容量 (%) とした。

25 第 4 図から分かるように、比較電池 C 2 では、充放電初期でも略 80% の放電容量しか得られず、更にサイクルが経過すると急激に放電容量が低下し、30 サイクル目には放電容量が 60% を下回った。これに対し、発明電池 P 1、P 2、P 3 及び比較電池 C 1 では、充放電初期から略 100% の放電容量が得られるだけでなく、200 サイクル経過後も 80% 以上の放電容量が保持された。

比較電池 C 2 では、負極活物質として、炭素材料の 1 つであるグラファイトを用いているので、負極の作動電位は、金属リチウムの電位 (水溶液の場合 -3.045 V vs. NHE) と同等であり、非常に卑である。そのため、電池の充

電状態における負極活物質中のリチウムは、活性度が高く、四級アンモニウム有機物カチオンや負極活物質そのものを還元分解してしまう。その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

これに対し、発明電池P1、P2、P3及び比較電池C1では、負極活物質として、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{Li}_y\text{O}_4$ で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を用いているので、負極の作動電位は、金属リチウムの電位に対して約1.5V貴となる。そのため、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムは、金属リチウムや炭素材料中のリチウムに比較して、活性度が低くなり、電解質などを還元分解する作用が非常に小さくなる。その結果、良好なサイクル特性や充放電効率特性が得られる。

(2) 高温保存試験

発明電池P1、P2、P3及び比較電池C1、C2について、高温保存試験を行った。

[試験条件]

まず、上記充放電サイクル試験と同様の条件で初期放電容量を測定し、その測定値を「高温保存前の放電容量」とした。また、電池厚さも測定し、その測定値を「高温保存前の電池厚さ」とした。次に、上記充放電サイクル試験の充電条件で充電した後、100℃で3時間保存した後に室温で21時間保存するという高温保存サイクルを30日間繰り返した。そして、上記充放電サイクル試験と同様の条件で放電容量を測定し、その測定値を「高温保存後の放電容量」とした。また、電池厚さも測定し、その測定値を「高温保存後の電池厚さ」とした。そして、自己放電率を求めると共に、電池厚さの変化を測定した。なお、自己放電率は式(A)により算出し、電池厚さ変化は式(B)により算出した。

$$\text{自己放電率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{高温保存後の放電容量}}{\text{高温保存前の放電容量}} \right) \times 100 \quad \cdots \text{式 (A)}$$

$$\text{電池厚さ変化 (\%)} = \frac{\text{高温保存後の電池厚さ}}{\text{高温保存前の電池厚さ}} \times 100 \quad \cdots \text{式 (B)}$$

【結果】

表 1 は高温保存試験の結果を示す。表 1 から分かるように、比較電池 C 1 では、自己放電率が高いだけでなく、電池厚さが大きく変化した。これに対し、発明電池 P 1、P 2、P 3 及び比較電池 C 2 では、自己放電率が比較的低いだけでなく、電池厚さの変化も殆ど無かった。

【表 1】

電 池	保存前放電容量	自己放電率	電池厚さ変化
発明電池 P 1	9. 7 m A h	1 2. 2 %	+ 1 0 %
発明電池 P 2	9. 5 m A h	1 5. 3 %	+ 1 5 %
発明電池 P 3	1 0. 1 m A h	1 0. 8 %	+ 5 %
比較電池 C 1	9. 8 m A h	6 0. 5 %	+ 3 2 0 %
比較電池 C 2	8. 2 m A h	2 5. 8 %	+ 3 0 %

(3) 加熱試験

発明電池 P 1、P 2、P 3 及び比較電池 C 1、C 2 について、加熱試験を行った。

【試験条件】

上記充放電サイクル試験と同様の条件で初期放電容量の確認を行い、1 0 m A で 9 時間強制的に過充電した後、ガスパーナーの上方約 2 c m の位置で燃焼させた。

【結果】

比較電池 C 1 では、金属樹脂複合フィルム 6 が燃焼すると共に、電解質に引火して爆発的な燃焼が起こった。これに対し、発明電池 P 1、P 2、P 3 及び比較電池 C 2 では、金属樹脂複合フィルム 6 は燃焼したが、電解質の燃焼は起こらなかった。

比較電池 C 1 では、非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 1 : 1 で混合してなる混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いており、これらの有機溶媒が、揮発しやすく、高温保存によって容易に気体となる。このことが、自己放電率が高いだけでなく、電池厚さが大きく変化する原因となっていると考えられる。更に、これらの有機溶媒は、引火性が高いので、過充電時、過放電時、ショートなどのアブユー

ス時、更には高温環境下において、安全性を低下させる。

これに対し、発明電池P 1、P 2、P 3及び比較電池C 2では、非水電解液として、 EMIBF_4 、 BPyBF_4 などの常温溶融塩を用いており、これらの常温溶融塩が、常温で液状であるにも拘らず揮発性が殆どなく、高温保存によっても気化することが殆どない。このことが、自己放電率が比較的低いだけでなく、電池厚さの変化も殆どないことの原因となっていると考えられる。更に、これらの常温溶融塩は、難燃性又は不燃性を有するので、過充電時、過放電時、ショートなどのアブユース時、更には高温環境下において、安全性を向上させる。

(結論)

以上のような効果を相乗的に得ることができるので、発明電池P 1、P 2、P 3は、比較電池C 1、C 2に比較して、良好な安全性及び電池性能を得ることができる。

(実施例4)

本実施例の非水電解質リチウム二次電池は、実施例1と同じ基本構成を有している。即ち、第1図に示すように、正極1、負極2、及びセパレータ3からなる極群4と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム6とで構成されている。正極1は正極合剤11が正極集電体12の一面に塗布されて構成されており、負極2は負極合剤21が負極集電体22の一面に塗布されて構成されている。セパレータ3はポリエチレン製微多孔膜からなっている。非水電解質は、液状のものであり、正極合剤11、負極合剤21、及びセパレータ3に、含有されている。金属樹脂複合フィルム6は、極群4を覆い、その四方が熱溶着されて極群4を封止している。

次に、上記構成の非水電解質リチウム二次電池の製造方法を説明する。

正極1は次のようにして得た。

即ち、まず、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、 MnCO_3 と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを混合し、 750°C の乾燥空気雰囲気下で20時間熱処理し、正極活物質である $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を得た。なお、得られた $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ は、結晶がスピネル構造を有していた。

次に、正極活物質である $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と、導電剤であるアセチ

レンブラックとを混合し、更にこれに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチルー2-ピロリドン溶液を混合した。そして、この混合物を、アルミ箔からなる正極集電体12の一面に塗布した後、乾燥し、混合物の厚みが0.1mmとなるようプレスした。こうして、正極集電体12に正極合剤11が塗布されてなる正極1を得た。

負極2は、実施例1と同様にして得た。

極群4も、実施例1と同様にして構成した。

液状の非水電解質も、実施例1と同様にして得た。

そして、極群4を液状の非水電解質に浸漬させることにより、正極合剤11、負極合剤21、及びセパレータ3に、液状の非水電解質を含浸させた。

こうして得た電池を発明電池P4と称する。発明電池P4の設計容量は、10mAhである。

(実施例5)

非水電解質として、N-ブチルピリジニウムイオン(BPy^+)と BF_4^- とからなる常温熔融塩(BPyBF_4)1リットルに、1モルの LiBF_4 を溶解したものを用い、その他は発明電池P4と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を発明電池P5と称する。

(実施例6)

負極活物質として $\text{Li}_4/3\text{Ti}_4/3\text{B}_{1/3}\text{O}_4$ を用い、その他は発明電池P4と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を発明電池P6と称する。

(比較例3)

非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1で混合してなる混合溶媒1リットルに、1モルの LiBF_4 を溶解したものを用い、その他は発明電池P4と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池C3と称する。

(比較例4)

負極活物質としてグラファイトを用い、その他は発明電池P4と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池C4と称する。

(性能試験)

(1) 充放電サイクル試験

発明電池P 4、P 5、P 6及び比較電池C 3、C 4について、充放電サイクル試験を行った。

[試験条件]

試験温度は20℃とした。充電は、電流1mA、発明電池P 4、P 5、P 6及び比較電池C 3の終止電圧3.5V、比較電池C 4の終止電圧5.0Vで、定電流充電とした。放電は、電流1mA、発明電池P 4、P 5、P 6及び比較電池C 3の終止電圧2.7V、比較電池C 4の終止電圧4.2Vで、定電流放電とした。

[結果]

第5図は発明電池P 4及び比較電池C 4のサイクル初期の充電カーブを示し、第6図は発明電池P 4及び比較電池C 4のサイクル初期の放電カーブを示し、第7図は発明電池P 4、P 5、P 6及び比較電池C 3、C 4の充放電サイクル特性を示す。なお、電池設計容量との比率を放電容量(%)とした。

第5図及び第6図からわかるように、比較電池C 4では、放電平均電圧は4.5Vと高いが、略80%の放電容量しか得られず、充放電効率も85%程度しか得られなかった。これに対し、発明電池P 4では、略100%の放電容量が得られ、充放電効率も略100%が得られ、しかも、放電平均電圧も3.2Vと高かった。

一方、第7図からわかるように、比較電池C 4では、充放電初期でも略80%の放電容量しか得られず、更にサイクルが経過すると急激に放電容量が低下し、30サイクル目には放電容量が60%を下回った。比較電池C 3では、充放電初期には略100%の放電容量が得られるが、サイクルが経過すると徐々に放電容量が低下し、100サイクル目には放電容量が60%を下回った。これに対し、発明電池P 4、P 5、P 6では、充放電初期から略100%の放電容量が得られるだけでなく、200サイクル経過後も80%以上の放電容量が保持された。

これらの原因は、次のように考えられる。

比較電池C 4では、負極活物質に炭素材料の1つであるグラファイトを用いているので、負極の作動電位が、金属リチウムの電位(水溶液の場合-3.045

V v s. NHE) と同等であり、非常に卑である。そのため、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が高く、電解質中の四級アンモニウム有機物カチオンや負極活物質そのものが還元分解されてしまい、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

- 5 比較電池C3では、正極活物質に $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いているので、正極の作動電位が、金属リチウムの電位に対して約4.7V貴となり、非常に貴である。しかしながら、非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1で混合してなる混合溶媒1リットルに1モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いているので、電池の充電状態において非水電解質中の溶媒が酸化分解されてしまい、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

- 15 これに対し、発明電池P4、P5、P6では、負極活物質に $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{O}_4$ で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を用いているので、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約1.5V貴となり、そのため、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が金属リチウムや炭素材料中のリチウムに比較して低くなり、電解質などを還元分解する作用が非常に小さい。その結果、良好なサイクル特性や充放電効率特性が得られる。

- 20 また、発明電池P4、P5、P6及び比較電池C3、C4では、正極活物質に $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いているので、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約4.7V貴となり、電池の平均放電電圧が、発明電池P4、P5、P6及び比較電池C3では3.2V、比較電池C4では4.5Vと、高くなり、そのため、高いエネルギー密度が得られる。

(2) 高温保存試験

- 25 発明電池P4、P5、P6及び比較電池C3、C4について、上記と同じ高温保存試験を行った。

[結果]

表2は高温保存試験の結果を示す。表2からわかるように、比較電池C3では、自己放電率が高いだけでなく、電池厚さも大きく変化した。これに対し、発明電池P4、P5、P6及び比較電池C4では、自己放電率が比較的低いだけでなく、

電池厚さの変化も殆どなかった。

【表 2】

電 池	保存前放電容量	自己放電率	電池厚さ変化
発明電池 P 4	9. 7 m A h	1 1. 8 %	+ 1 0 %
発明電池 P 5	9. 5 m A h	1 5. 3 %	+ 1 5 %
発明電池 P 6	1 0. 1 m A h	1 0. 8 %	+ 5 %
比較電池 C 3	9. 8 m A h	6 0. 5 %	+ 3 2 0 %
比較電池 C 4	8. 2 m A h	2 5. 8 %	+ 3 0 %

(3) 加熱試験

発明電池 P 4、P 5、P 6 及び比較電池 C 3、C 4 について、上記と同じ加熱試験を行った。

【結果】

比較電池 C 3 では、アルミラミネートフィルムが燃焼すると共に、電解質に引火して爆発的に燃焼した。しかし、発明電池 P 4、P 5、P 6 及び比較電池 C 4 では、アルミラミネートフィルムは燃焼したが、電解質の燃焼は生じなかった。

比較電池 C 3 では、非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 1 : 1 で混合してなる混合溶媒 1 リットルに 1 モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いており、これらの有機溶媒が、揮発しやすく、高温保存下で容易に気体となるので、自己放電率が高いだけでなく、電池厚さが大きく変化する。しかも、これらの有機溶媒は引火性が高いので、加熱試験によって容易に非水電解質が燃焼してしまう。従って、比較電池 C 3 では、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性や高温環境下における安全性が充分ではない。

これに対し、発明電池 P 4、P 5、P 6 及び比較電池 C 4 では、非水電解液として、 EMI BF_4 や BPy BF_4 のような常温溶融塩を用いている。これらの常温溶融塩は、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく、高温保存によっても気体化することは殆どない。それ故、これらの電池では、自己放電率が比較的低いだけでなく、電池厚さの変化も殆どない。しかも、これらの常温溶融塩は、難燃性又は不燃性を有するので、これらの電池では、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性及び高温環境下における安全性が、優れてい

る。

(結論)

以上の効果を相乗的に得ることができるため、発明電池 P 4、P 5、P 6 は、比較電池 C 3、C 4 に比較して、高い安全性と優れた電池性能を有している。

5 (実施例 7)

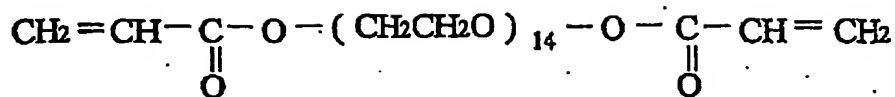
本実施例の非水電解質リチウム二次電池は、実施例 1 と同じ基本構成を有している。即ち、第 1 図に示すように、正極 1、負極 2、及びセパレータ 3 からなる極群 4 と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム 6 とで構成されている。正極 1 は正極合剤 1 1 が正極集電体 1 2 の一面に塗布されて構成されており、負極 2 は負極合剤 2 1 が負極集電体 2 2 の一面に塗布されて構成されている。セパレータ 3 はポリプロピレン製不織布からなっている。金属樹脂複合フィルム 6 は、極群 4 を覆い、その四方が熱溶着されて極群 4 を封止している。但し、非水電解質としては、液状のものと固体状のものとを含んでおり、液状の非水電解質は正極合剤 1 1 及び負極合剤 2 1 に含有されており、固体状の非水電解質はセパレータ 3 に含有されている。

次に、本実施例の非水電解質リチウム二次電池の製造方法を説明する。

正極 1 及び負極 2 は、実施例 4 と同様にして得た。

液状の非水電解質も、実施例 4 と同様にして得た。即ち、1-エチルー3-メチルイミダゾリウムイオン (EMI^+) とテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) とからなる常温熔融塩 ($\text{EMI} \text{BF}_4$) 1 リットルに、1 モルの $\text{Li} \text{BF}_4$ を溶解させた。

固体状の非水電解質は、次のようにしてセパレータ 3 に含有させた。即ち、まず、液状の非水電解質を上記のようにして得た。次に、液状の非水電解質 9 g に、式 (III) で示される構造の 2 官能アクリレートモノマー 1 g を完全に溶解させて、モノマー溶液を得た。そして、モノマー溶液をセパレータ 3 に含浸させ、電子線を照射することによりモノマー溶液を重合させた。こうして、セパレータ 3 に固体状の非水電解質を含有させた。



…式 (III)

- 5 極群 4 は、正極合剤 1 1 と負極合剤 2 1 とを対向させ、その間に、上述のようにして固体状の非水電解質を含有したセパレータ 3 を配し、負極 2、セパレータ 3、及び正極 1 を積層することによって、構成した。

そして、極群 4 を液状の非水電解質に浸漬させることにより、正極合剤 1 1 及び負極合剤 2 1 に液状の非水電解質を含浸させた。

- 10 こうして得た電池を発明電池 P 7 と称する。発明電池 P 7 の設計容量は、10 mAh である。

(実施例 8)

- 15 非水電解質として、N-ブチルピリジニウムイオン (BPy^+) と BF_4^- とからなる常温溶融塩 (BPyBF_4) 1 リットルに、1 モルの LiBF_4 を溶解したものを用い、その他は発明電池 P 7 と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を発明電池 P 8 と称する。

(実施例 9)

- 20 負極活物質として $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{B}_{1/3}\text{O}_4$ を用い、その他は発明電池 P 7 と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を発明電池 P 9 と称する。

(実施例 10)

正極活物質として LiCoO_2 を用い、その他は発明電池 P 7 と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を発明電池 P 10 と称する。

(比較例 5)

- 25 非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 1 : 1 で混合してなる混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiBF_4 を溶解したものを用い、その他は発明電池 P 7 と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池 C 5 と称する。

(比較例 6)

負極活物質としてグラファイトを用い、その他は発明電池P7と同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池C6と称する。

(性能試験)

(1) 充放電サイクル試験

5 発明電池P7、P8、P9、P10及び比較電池C5、C6について、上記と同じ充放電サイクル試験を行った。

[結果]

10 第8図は発明電池P7、P10及び比較電池C6のサイクル初期の充電カーブを示し、第9図は発明電池P7、P10及び比較電池C6のサイクル初期の放電カーブを示し、第10図は発明電池P7、P8、P9、P10及び比較電池C5、C6の充放電サイクル特性を示す。なお、電池設計容量との比率を放電容量(%)とした。

15 第8図及び第9図からわかるように、比較電池C6では、放電平均電圧は4.5Vと高いが、略80%の放電容量しか得られず、充放電効率も85%程度しか得られなかった。これに対し、発明電池P7では、略100%の放電容量が得られ、充放電効率も略100%が得られ、しかも、放電平均電圧も3.2Vと高かった。発明電池P10では、略100%の放電容量が得られ、充放電効率も略100%が得られた。

20 一方、第10図からわかるように、比較電池C6では、充放電初期でも略80%の放電容量しか得られず、更にサイクルが経過すると急激に放電容量が低下し、25サイクル目には放電容量が60%を下回った。比較電池C5では、充放電初期には略100%の放電容量が得られるが、サイクルが経過すると徐々に放電容量が低下し、85サイクル目には放電容量が60%を下回った。これに対し、発明電池P7、P8、P9、P10では、充放電初期から略100%の放電容量
25 が得られるだけでなく、200サイクル経過後も80%以上の放電容量が保持された。

これらの原因は、次のように考えられる。

比較電池C6では、負極活物質に炭素材料の1つであるグラファイトを用いているので、負極の作動電位が、金属リチウムの電位(水溶液の場合-3.045

V v s. NHE) と同等であり、非常に卑である。そのため、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が高く、電解質中の四級アンモニウム有機物カチオンや負極活物質そのものが還元分解されてしまい、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

- 5 比較電池C 5では、正極活物質に $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いているので、正極の作動電位が、金属リチウムの電位に対して約4.7V貴となり、非常に貴である。しかしながら、非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1で混合してなる混合溶媒1リットルに1モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いているので、電池の充電状態において非水電解質中の溶媒が酸化分解されてしまい、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

- 10 これに対し、発明電池P 7、P 8、P 9では、負極活物質に $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{O}_4$ で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を用いているので、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約1.5V貴となり、そのため、
15 電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が金属リチウムや炭素材料中のリチウムに比較して低くなり、電解質などを還元分解する作用が非常に小さい。その結果、良好なサイクル特性や充放電効率特性が得られる。

- 20 発明電池P 10では、正極活物質に LiCoO_2 を用いているので、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約3.8V貴となり、電池の平均放電電圧が2.1Vとなった。

- また、発明電池P 7、P 8、P 9及び比較電池C 5、C 6では、正極活物質に $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いているので、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約4.7V貴となり、電池の平均放電電圧が、発明電池P 7、P 8、P 9及び比較電池C 5では3.2V、比較電池C 6では4.5Vと、高くなり、そのため、高いエネルギー密度が得られる。

25 (2) 高温保存試験

発明電池P 7、P 8、P 9、P 10及び比較電池C 5、C 6について、上記と同じ高温保存試験を行った。

[結果]

表 3 は高温保存試験の結果を示す。表 3 からわかるように、比較電池 C 5 では、自己放電率が高いだけでなく、電池厚さも大きく変化した。これに対し、発明電池 P 7、P 8、P 9、P 10 及び比較電池 C 6 では、自己放電率が比較的低いだけでなく、電池厚さの変化も殆どなかった。

【表 3】

電 池	保存前放電容量	自己放電率	電池厚さ変化
発明電池 P 7	9. 6 m A h	1 1. 7 %	+ 5 %
発明電池 P 8	9. 4 m A h	1 5. 5 %	+ 7 %
発明電池 P 9	9. 8 m A h	1 2. 0 %	+ 3 %
発明電池 P 10	9. 5 m A h	1 3. 5 %	+ 8 %
比較電池 C 5	9. 8 m A h	6 2. 5 %	+ 2 2 0 %
比較電池 C 6	8. 0 m A h	2 8. 2 %	+ 1 5 %

(3) 加熱試験

発明電池 P 7、P 8、P 9、P 10 及び比較電池 C 5、C 6 について、上記と同じ加熱試験を行った。

[結果]

比較電池 C 5 では、アルミラミネートフィルムが燃焼すると共に、電解質に引火して爆発的に燃焼した。しかし、発明電池 P 7、P 8、P 9、P 10 及び比較電池 C 6 では、アルミラミネートフィルムは燃焼したが、電解質の燃焼は生じなかった。

比較電池 C 5 では、非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 1 : 1 で混合してなる混合溶媒 1 リットルに 1 モルの LiBF_4 を溶解したものをを用いており、これらの有機溶媒が、揮発しやすく、高温保存下で容易に気体となるので、自己放電率が高いだけでなく、電池厚さが大きく変化する。しかも、これらの有機溶媒は引火性が高いので、加熱試験によって容易に非水電解質が燃焼してしまう。従って、比較電池 C 5 では、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性や高温環境下における安全性が充分ではない。

これに対し、発明電池 P 7、P 8、P 9、P 10 及び比較電池 C 6 では、非水電解液として、 EMI BF_4 や BPy BF_4 のような常温溶融塩を用いている。こ

これらの常温溶融塩は、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく、高温保存によっても気体化することは殆どない。それ故、これらの電池では、自己放電率が比較的低いだけでなく、電池厚さの変化も殆どない。しかも、これらの常温溶融塩は、難燃性又は不燃性を有するので、これらの電池では、過充電、過放電、及び
5 ショートなどのアブユース時における安全性及び高温環境下における安全性が、優れている。

更に、発明電池P 7、P 8、P 9、P 10においては、固体状の非水電解質がセパレータ3に含有されているので、セパレータ3における非水電解質の流動性が抑制され、漏液の恐れが低減される。従って、発明電池P 7、P 8、P 9、P
10 10の安全性は、より優れたものとなる。

しかも、正極合剤11及び負極合剤21が、液状の非水電解質を含有し、固体状の非水電解質を含有していないので、正極合剤11又は負極合剤21が固体状の非水電解質を含有した場合に比して、正極合剤11内及び負極合剤21内における電極活物質表面でのイオンの酸化還元反応速度が早く、しかも、多孔体である電極活物質の奥深くまでイオン伝導相が発達する。従って、発明電池P 7、P
15 8、P 9、P 10の電池性能は、十分なレベルに保持され且つ長寿命で安定したものとなる。

(結論)

以上の効果を相乗的に得ることができるため、発明電池P 7、P 8、P 9、P
20 10は、比較電池C 5、C 6に比較して、高い安全性と優れた電池性能を有している。

請 求 の 範 囲

1. リチウム塩を含有した非水電解質と、正極と、負極と、セパレータと、を備えた非水電解質リチウム二次電池において、

5 非水電解質として、常温溶融塩を主構成成分として含有し、且つ、液状であるものを備えており、

負極が、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して1 Vよりも貴となる負極活物質を、含有しており、

10 上記液状の非水電解質が、正極、負極、及びセパレータに含有されていることを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

2. リチウム塩を含有した非水電解質と、正極と、負極と、セパレータと、を備えた非水電解質リチウム二次電池において、

15 非水電解質として、常温溶融塩を主構成成分として含有し、且つ、液状であるものを備えるとともに、常温溶融塩を主構成成分として含有し、且つ、高分子が複合化されたことによる固体状であるものを備えており、

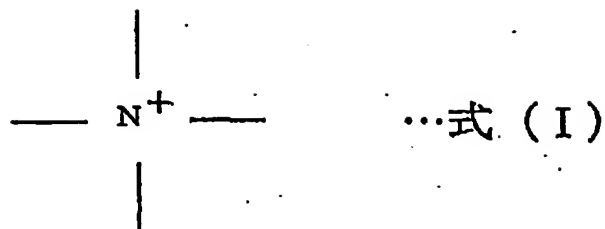
負極が、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して1 Vよりも貴となる負極活物質を、含有しており、

上記液状の非水電解質が、正極及び負極に含有されており、

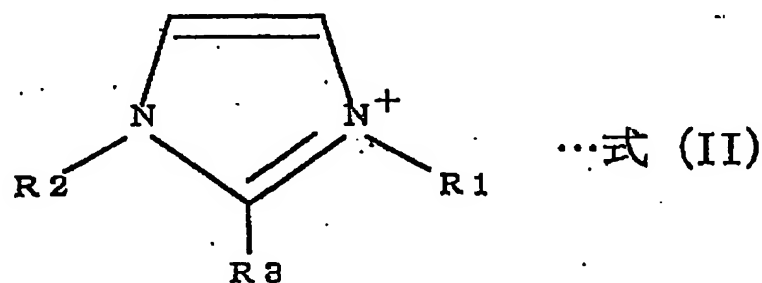
20 上記固体状の非水電解質が、セパレータに含有されていることを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

3. 正極が、正極の作動電位が金属リチウムの電位に対して4.5 Vよりも貴となる正極活物質を、含有している、請求項1又は2に記載の非水電解質リチウム二次電池。

25 4. 常温溶融塩が、式(I)で示される骨格を有する四級アンモニウム有機物カチオンを有するものである請求項1又は2に記載の非水電解質リチウム二次電池。



5 5. 常温溶融塩が、式 (II) で示される骨格を有するイミダゾリウムカチオンを有するものである請求項 4 記載の非水電解質リチウム二次電池。



(R₁, R₂: C_nH_{2n+1}, n=1~6

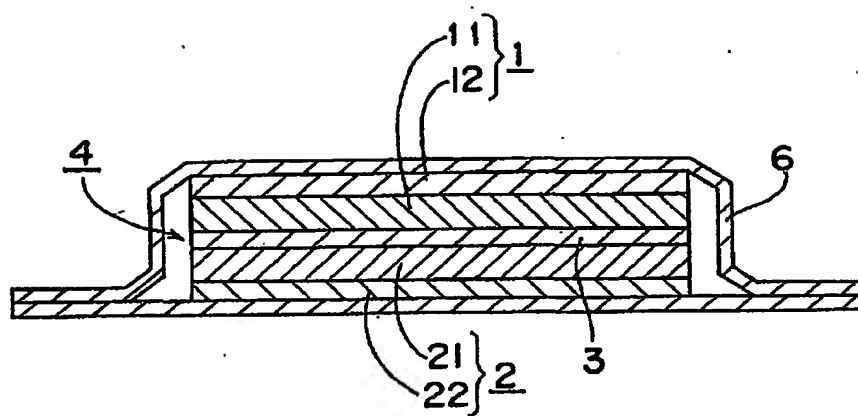
R₃: H又はC_nH_{2n+1}, n=1~6)

15 6. 負極活物質の主成分が、Li_xTi_{5/3-y}L_yO₄ (Lは1種以上の2~16族の元素であってTi及びO以外の元素、4/3 ≤ x ≤ 7/3、0 ≤ y ≤ 5/3) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体である請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質リチウム二次電池。

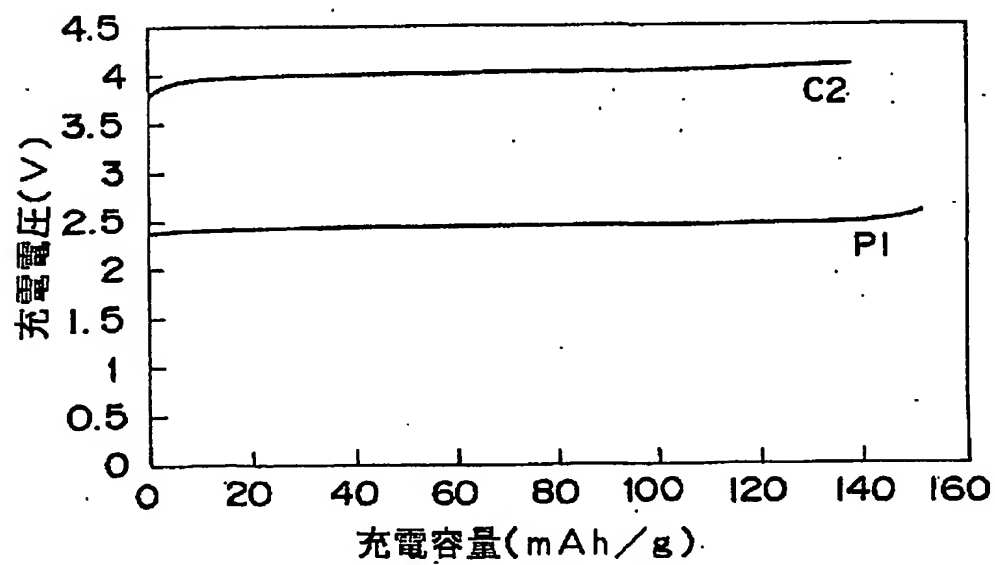
20 7. 正極活物質の主成分が、Li_m[Ni_{2-n}M_nO₄] (Mは1種以上の遷移金属であってNi以外の元素、0 ≤ m ≤ 1.1、0.75 ≤ n ≤ 1.80) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体である請求項 3 記載の非水電解質リチウム二次電池。

1/8

第 1 図

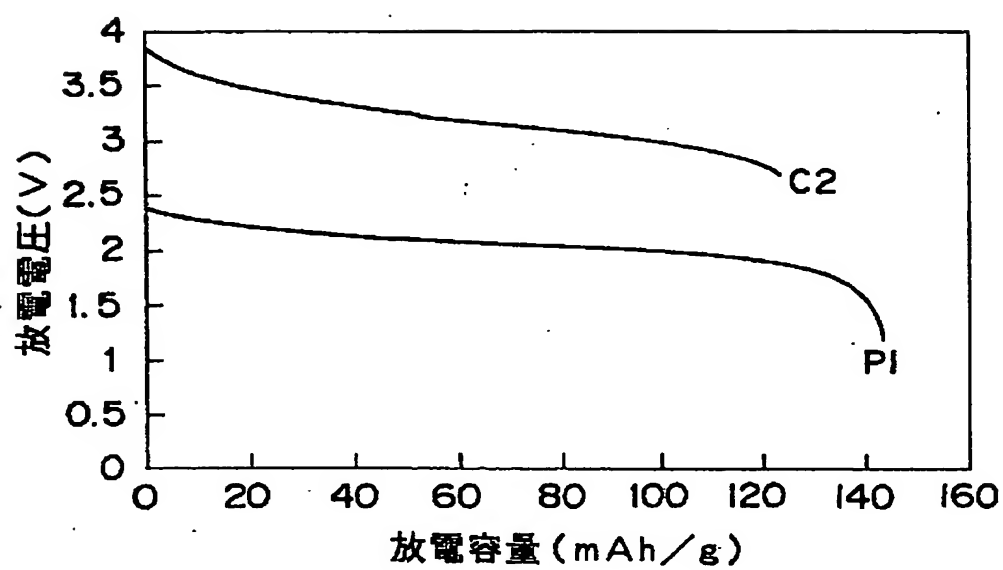


第 2 図

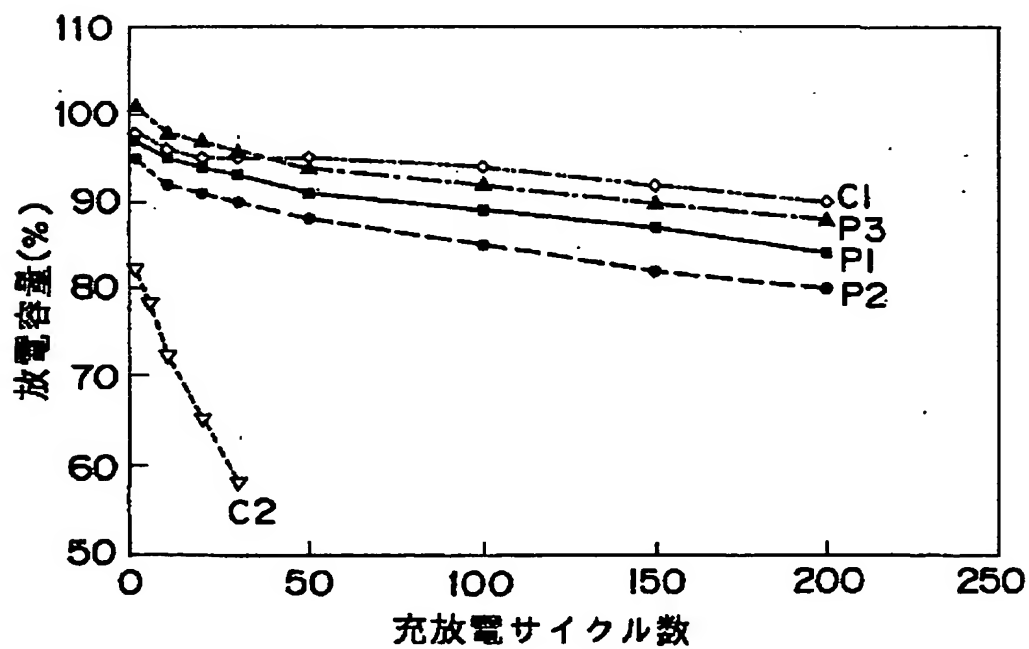


2/8

第 3 図

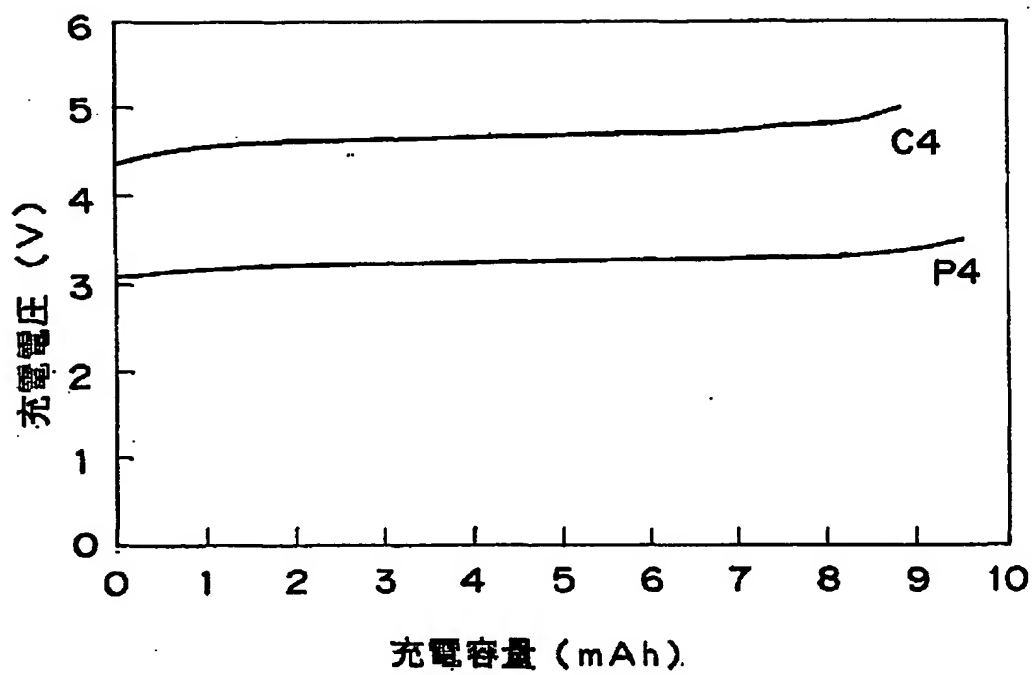


第 4 図



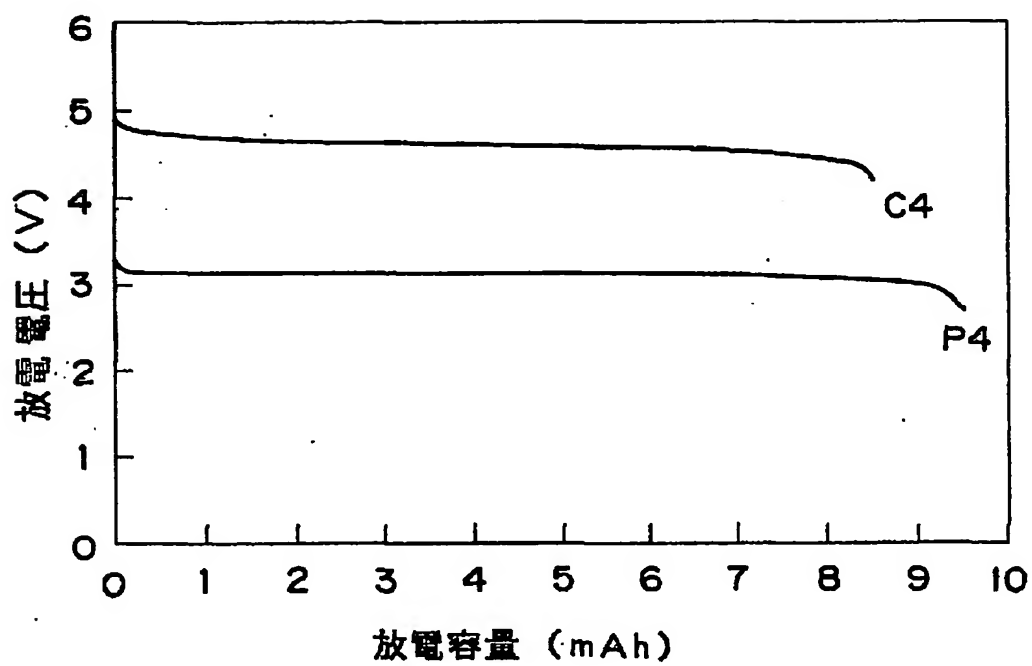
3/8

第 5 図



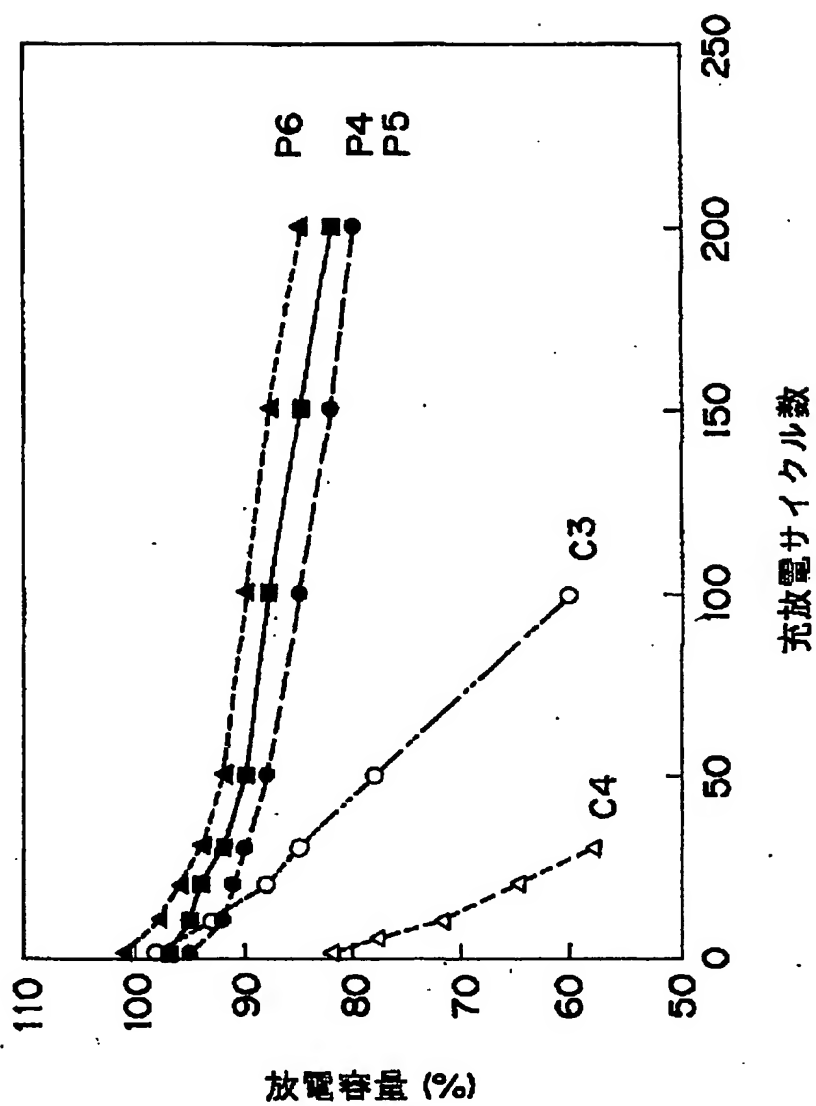
4/8

第 6 図



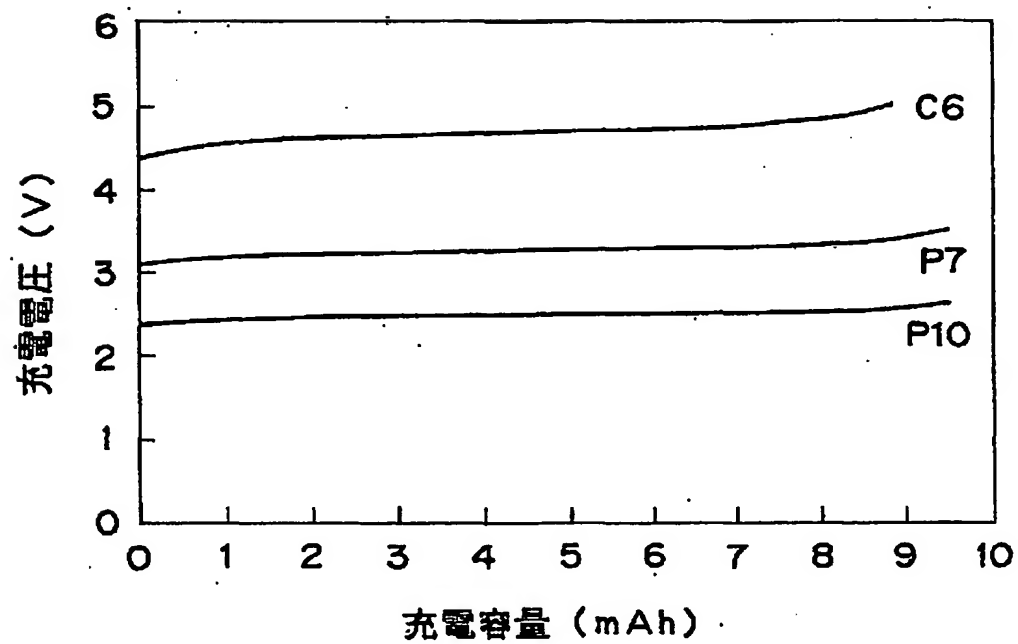
5/8

第 7 図

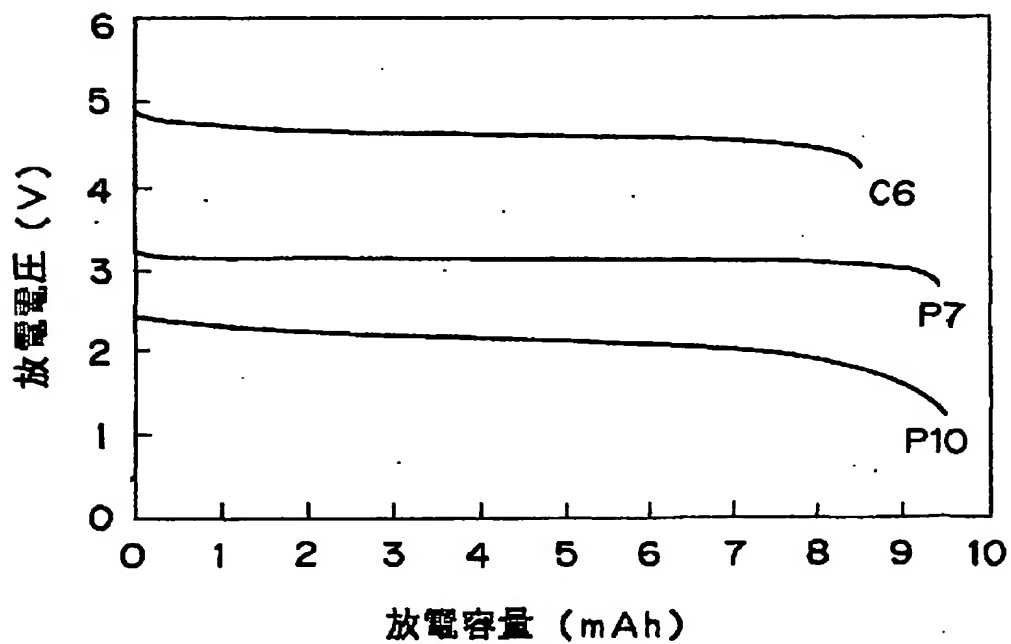


6/8

第 8 図

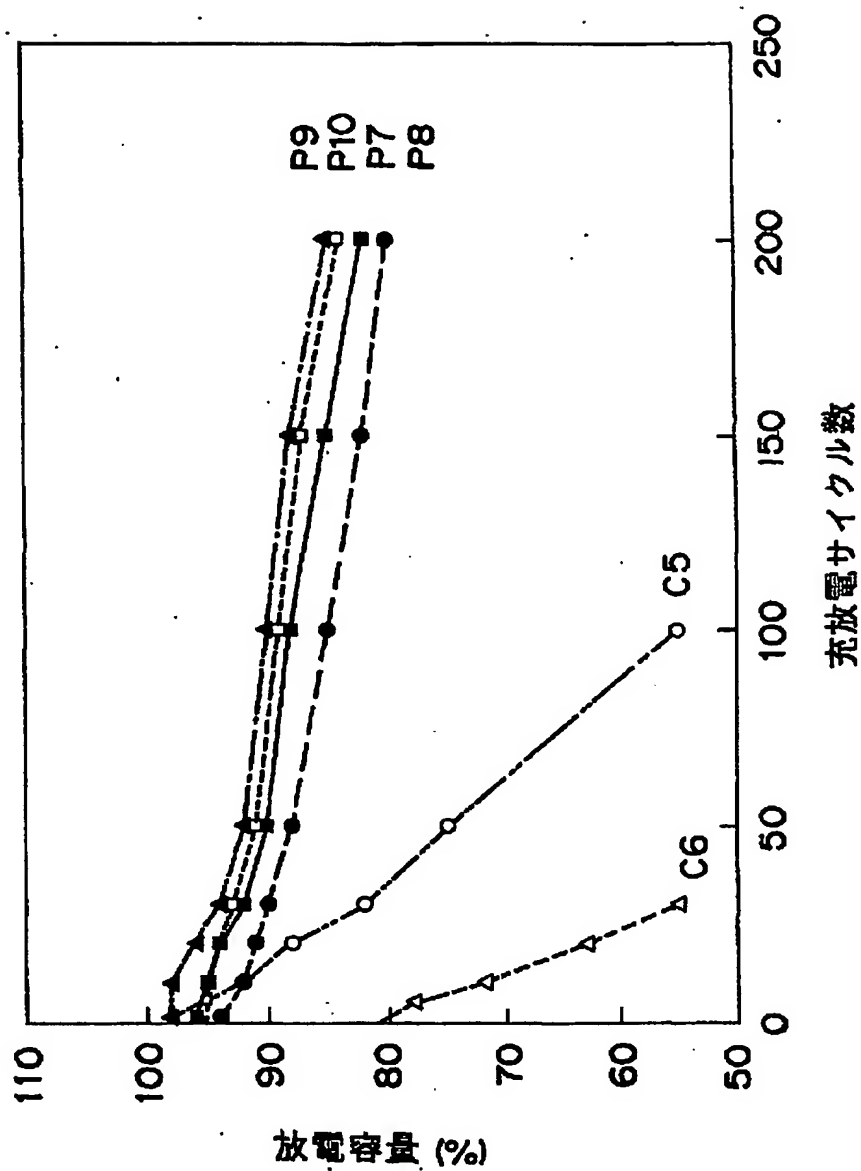


第 9 図



7/8

第10 図



引用符号の説明

- 1…正極
- 2…負極
- 3…セパレータ
- 4…極群
- 6…金属樹脂複合フィルム
- 1 1…正極合剤
- 1 2…正極集電体
- 2 1…負極合剤
- 2 2…負極集電体

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ H01M10/40 H01M4/58		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ H01M10/40 H01M4/58		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-260400 A (Toshiba Corporation), 24 September, 1999 (24.09.99), Par. No. [0008], [0011], [0015], [0028] to [0029]	1, 3-6
Y	(Family: none)	2, 7
X	JP 10-92467 A (Toshiba Corporation), 10 April, 1998 (10.04.98), Par. Nos. [0008] to [0010], [0031] to [0033], [0043]; Table 1	1, 3-4
Y	(Family: none)	2, 7
X	EP 752728 A2 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION), 08 January, 1996 (08.01.96), page 7, lines 14-38; Claims 1-19	1, 3-5
Y	& JP 9-35714 A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 07 February, 1997 (07.02.97), Par. No. [0020], [0022] to [0024] & US 5834139 A1	2, 7
Y	JP 11-86905 A (Toshiba Corporation), 30 March, 1999 (30.03.99),	2
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 August, 01 (14.08.01)		Date of mailing of the international search report 28 August, 2001 (28.08.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Par. Nos. [0039] to [0042], [0051] to [0052] (Family: none) JP 11-297358 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 29 October, 1999 (29.10.99), Par. No. [0149] (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40 H01M4/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40 H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-260400 A (株式会社東芝), 24, 9月, 1999 (24. 09. 99), 段落【0008】, 及び, 段落【0011】, 及び, 段落【001	1, 3-6
Y	5】, 及び, 段落【0028】~【0029】 (ファミリーなし)	2, 7
X	JP 10-92467 A (株式会社東芝), 10, 4月, 1998 (10. 04. 98), 段落【0008】~【0010】, 及び, 段落【0031】~【0	1, 3-4
Y	033】, 及び, 段落【0043】, 及び, 表1	2, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 08. 01

国際調査報告の発送日

28.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

育 木 千 歌

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	
X	EP 752728 A2 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) ,	1, 3-5
Y	8, 1月, 1996 (08. 01. 96) , PAGE 7, LINE 14-38, CLAIM 1-19 & JP 9-35714 A (日本電信電話株式会社) , 7, 2月, 1997 (07. 02. 97) , 段落【0020】 , 及び, 段落【0022】 ~ 【0024】 & US 5834139 A1	2, 7
Y	JP 11-86905 A (株式会社東芝) , 30, 3月, 1999 (30. 03. 99) , 段落【0039】 ~ 【0042】 , 段落【0051】 ~ 【0052】 (ファミリーなし)	2
Y	JP 11-297358 A (松下電器産業株式会社) , 29, 10月, 1999 (29. 10. 99) , 段落【0149】 (ファミリーなし)	7